

지하수 질산염 배경농도 및 오염지수와 주성분분석을 이용한 농촌지역 홍성군의 지하수 오염특성 평가

최연경^{1,2} · 고경석^{1,2*} · 안효원^{1,2} · 신현정³ · 정수정³ · 이정아³

¹한국지질자원연구원

²과학기술연합대학원대학교

³한국농어촌공사 충남지역본부

Evaluation of Pollution Characteristics using Nitrate Background Levels, Nitrate Pollution Index, and Principal Component Analysis of Groundwater in Rural Areas, Hongsung-gun

Yeonkyeong Choi^{1,2} · Kyung-Seok Ko^{1,2*} · Hyowon An^{1,2} · Hyunjeong Shin³
Soojeong Jeong³ · Jeongah Lee³

¹Groundwater Environment Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM)

²Geological Science, University of Science and Technology (UST)

³Chungnam Regional Headquarters, Korea Rural Community Corporation

ABSTRACT

This study aimed to characterize groundwater pollution in Hongseong-gun, a representative rural area, by conducting principal component analyses (PCA) for 12 water quality parameters. Nitrate (NO₃) contamination was also assessed by identifying the background levels and threshold values (TV) of NO₃ concentration, followed by estimation of nitrate pollution index (NPI) based on the TV value. The results of PCA analyses showed that the top three PCs (PC1, PC2, and PC3) accounted for 68% of the total variation, with PC1 and PC2 being most influenced by EC and NO₃, respectively. In calculation of background levels for groundwater constituents, the values estimated by the percentile method were higher than those by the probability plot method for all constituents except Na and NO₃. The NPI values indicated moderate to severe contamination (classes 1-3) and showed an increase of over 10% in 2023 compared to 2005. The overall results of this study demonstrate that PCA analysis, along with background level and TV assessment, can effectively evaluate the factors influencing groundwater pollution in a typical rural area like Hongsung-gun. This study also confirmed that NPI serves as a reliable indicator for effective groundwater pollution management.

Key words : Groundwater quality, Background levels, Threshold value, Nitrate pollution index, Principal component analysis

1. 서 론

지하수 수질 오염의 대표적인 성분인 질산염은 물에 대한 용해도가 높고 토양 등의 매체에 고정되기 어려워 지하수

에서 가장 흔하게 알려진 오염물질이며, 이러한 오염의 주요 원인은 농업 활동에 의한 비료, 가축의 분뇨, 매립지 침출수, 가정과 산업 폐수 배출 등으로 알려져 있다(Abasal et al., 2022; Gutiérrez et al., 2018; Richa et al., 2022). 따라서, 먹는물과 농업용수로 많이 이용되고 있는 지하수 질산염 오염 특성에 대해서는 여러 연구자들에 의해 연구와 수질오염방지를 위한 정책이 마련되어 널리 시행되고 있다(Almasri, 2007; Younker et al., 2021; Kou et al., 2021; Jeon et al., 2011; Ki et al., 2013; Lee et al., 2008; Moon et al., 2022; Parrone et al., 2022). 질산염 오염은 전 세계적으로도 심각한 수준을 나타내어 지하수 관리에 중요한 요소

주저자: 최연경, 학생연구원

공저자: 안효원, 학생연구원; 신현정, 차장; 정수정, 과장;
이정아, 대리

*교신저자: 고경석, 책임연구원

E-mail: kyungsok@kigam.re.kr

Received : 2024. 10. 25 Reviewed : 2024. 11. 20

Accepted : 2024. 12. 11 Discussion until : 2025. 02. 28

중 하나로 인식되고 있다. 미국의 여러 연구에서 질산염의 농도는 작물 재배, 축산활동 등의 농업 활동과 높은 상관 관계가 있는 것으로 나타났다(Harter et al., 2002; Liu et al., 2005). 유럽지역에서 수행된 연구에선 유럽의 질산염 오염을 일으키는 주요 공급원은 비료 사용, 가축 분뇨 및 인간에 의한 오염인 것으로 알려졌다(Heaton et al., 2012; Rodriguez et al., 2020). 중국 주요 하천의 질산염 오염은 지역마다 오염 원인의 차이로 인해 동부와 북부 지역이 가축 분뇨, 농업 비료, 가정 및 산업 폐수의 영향을 받아 농도가 높은 경향을 보여주었다(Zhang et al., 2021). 그리고 중국의 산림 지역과 비교하여, 농업 지역의 지하수 내 질산염 농도는 비료와 농약 사용으로 인해 높은 결과를 보여준다(Zhang et al., 2013).

국내에서는 Lee et al.(2008)가 농업 활동에서 축산 분뇨와 지하수 수질의 연관성을 평가하였으며, 분뇨와 비료 살포의 정도가 큰 봄에 전기전도도 및 질산염 농도가 높고 미생물 작용으로 인해 유기 비료의 분해, 탈질 반응이 계절의 변화에 따라 질산염이 감소하는 현상을 확인하였다. Ki et al.(2013)는 홍성 지역 축산활동에 영향을 받은 지하수의 수질 특성 영향 연구에서 지하수 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 농도를 2 mg/L와 16 mg/L를 기준으로 3개의 그룹으로 구분됨을 확인하였으나, 대수층 심도와 질산성질소의 농도는 그 연관성이 뚜렷하지 않음을 보고하였다. 금강권역의 층적층 지하수에서 농업 활동에 의한 질소계 비료의 투입으로 인해 황산염과 반대로 감소하는 질산염 변화에 대해 보고된 바 있다(Kim et al., 2002).

지하수의 수질은 지질(암석) 또는 지화학적 반응에 의한 자연적인 요인과 다양한 오염 등 인위적인 요인에 의해 영향을 받게 된다. 따라서, 지하수 오염에 대한 평가를 하기 위해서 배경농도와 오염 진행 및 정도의 개연성을 판단하는 것이 매우 중요하다. 지하수 배경농도는 인위적 영향을 매우 적게 받은 자연 상태에서 자연 기원에 의한 수질 성분 또는 물질의 농도(혹은 지표) 값으로 정의하고 있다. 유럽은 BRIDGE 프로젝트를 통해 인위적인 영향이 거의 없거나 존재하지 않는 상태인 자연배경농도(NBL, Natural Background Level)와 지하수 수질의 화학적 상태를 평가할 수 있는 오염물질별 기준인 문턱값(TV, Threshold Value)으로 지하수관리를 위한 기본 개념으로 활용되고 있다(Mendizabal et al., 2012). 영국의 Baseline 사업에서도 배경농도를 설정하여 자연적으로 발생하는 화학물질의 수질을 파악하는데 근거로 삼고 있다(Nieto et al., 2005).

국내의 여러 연구에서 유럽의 연구 방법을 활용하여 배경농도와 문턱값을 산정하는 연구가 다수 수행된 바 있

다(Moon et al., 2022; Yea et al., 2014; An et al., 2015; Kim et al., 2015). Moon et al.(2022)은 보성지역 지하수의 EC 등 총 26개 항목에 대하여 인위적 영향을 제외한 배경농도(질산성질소 2.23 mg/L 등)를 결정하였다. 또한, Yea et al.(2014)는 먹는물 수질 항목을 대상으로 사전 선별 과정과 박스도, 백분위수, 누적확률분포의 방법을 이용하여 배경농도를 산정하여 안성시 질산성질소의 배경농도(1.92 mg/L)를 산정하였다. An et al.(2015)은 지하수 수질의 추세분석(Sen's 분석법) 결과와 배경농도를 반영한 문턱값의 값을 토대로, 지하수 수질오염을 예방하기 위해 문턱값의 75%를 기준으로 오염 정도를 구분하여 관리체계를 제안하였다. Kim et al.(2015a)는 유역 규모에서 질산염의 자연 배경 수준과 인위적 오염 수준을 통계 모델링을 통해 설정하여, 오염된 그룹의 하위 10% 값인 3.0 mg/L와 5.5 mg/L가 선정되었다.

질산염 오염지수(NPI, Nitrate Pollution Index)는 질산염에 의한 오염도를 평가하는 지표로, 인간 활동의 영향을 받는 문턱값을 반영하여 오염 수준을 파악할 수 있다. 이 지표를 공간적으로 매핑함으로써 질산염 오염이 높은 지점을 식별하고, 해당 지역의 오염원을 구별할 수 있다(Panneerselvam et al., 2021; El Mountassir et al., 2021). Bahrami et al.(2020)은 시기별 NPI의 공간 분포를 비교하였으며, 농경지에서 사용한 비료로 인해 NPI 값이 시간에 따라 증가함을 확인하였다.

본 연구에서는 농촌지역의 토지이용과 잠재오염원(축산활동)이 지하수 수질에 미치는 영향을 규명하고, 이를 바탕으로 적절한 평가 방안을 제안하는 데 목적이 있다. 연구 대상지는 농경 및 축산활동이 활발하게 이루어지고 있는 홍성 지역으로 선정하였으며, 다변량 통계 분석을 토대로 수화학적 특성을 평가하였다. 또한, 질산염에 대한 배경농도 및 문턱값을 설정하고, 이를 기반으로 질산염 오염지수를 산출하여 연구 지역의 지하수 오염 특성을 평가하였다.

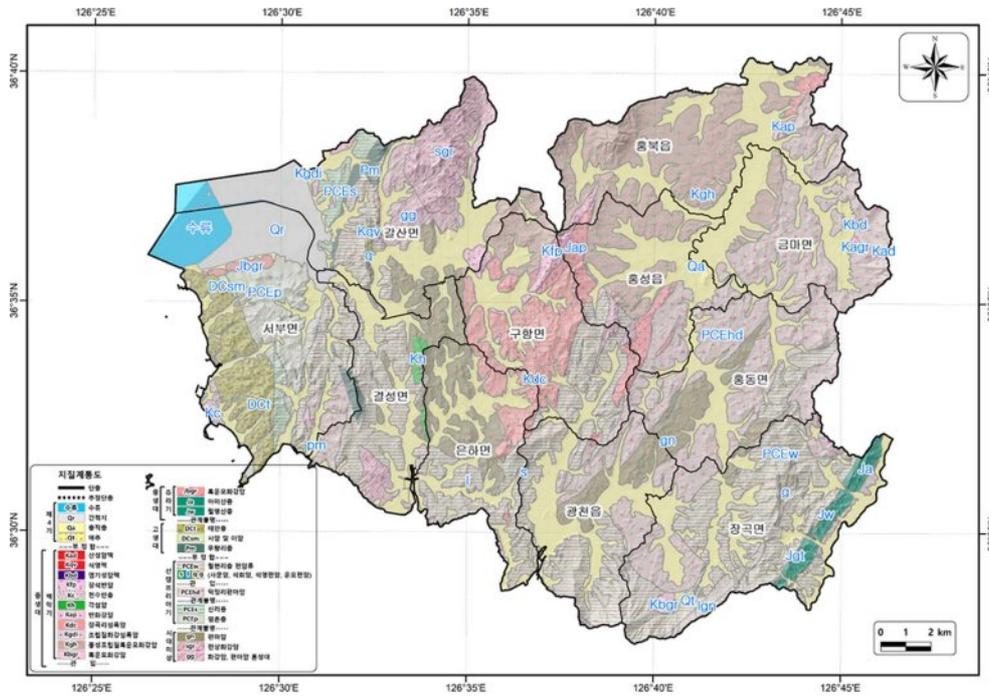
2. 연구지역 및 연구방법

2.1. 연구 지역

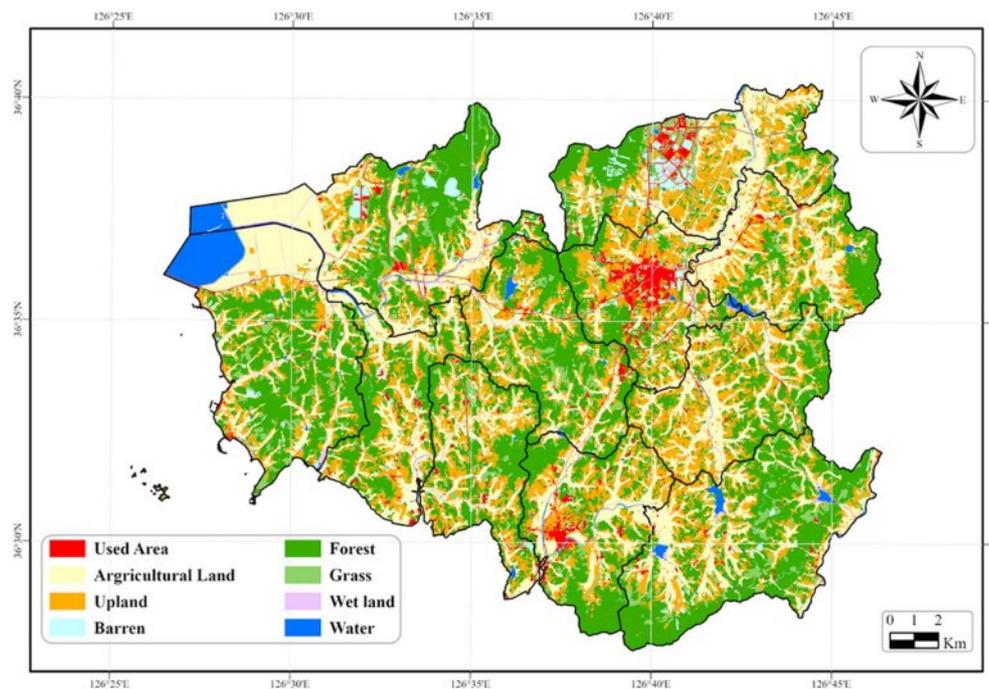
연구 대상 지역인 충남 홍성군은 서해안 권역의 대표적인 농촌지역으로 활발한 농경 및 축산 활동 등으로 지하수 질산염 수질 오염이 많이 발생하고 있는 것으로 알려져 있다(Ki, 2013). 2023년 홍성군 통계연보(2022년 기준)에 따르면, 지하수 오염과 관련이 있는 잠재오염원은 2022년 기준 총 5,327개소이며, 이중 오수분뇨시설은 3,098개소

(58.2%)로 전체의 절반 이상이며 가축분뇨처리시설은 2,005 개소(38%)를 차지하였다(Hongsung-gun, 2023). 홍성군의 축산농가는 총 2,766호이었으며, 사육두수는 돼지·한육우·

젓소가 약 68만 마리, 닭은 358만 마리였다. 2006년과 비교하면, 축산농가 수는 43% 감소하였으나 사육두수는 돼지·한육우·젓소는 33.2%, 닭은 17.0% 증가하였다. 농가당



(a)



(b)

Fig. 1. (a) Geological map, (b) land use map of 2022, and (c) groundwater sample site in 2023 of the study area.

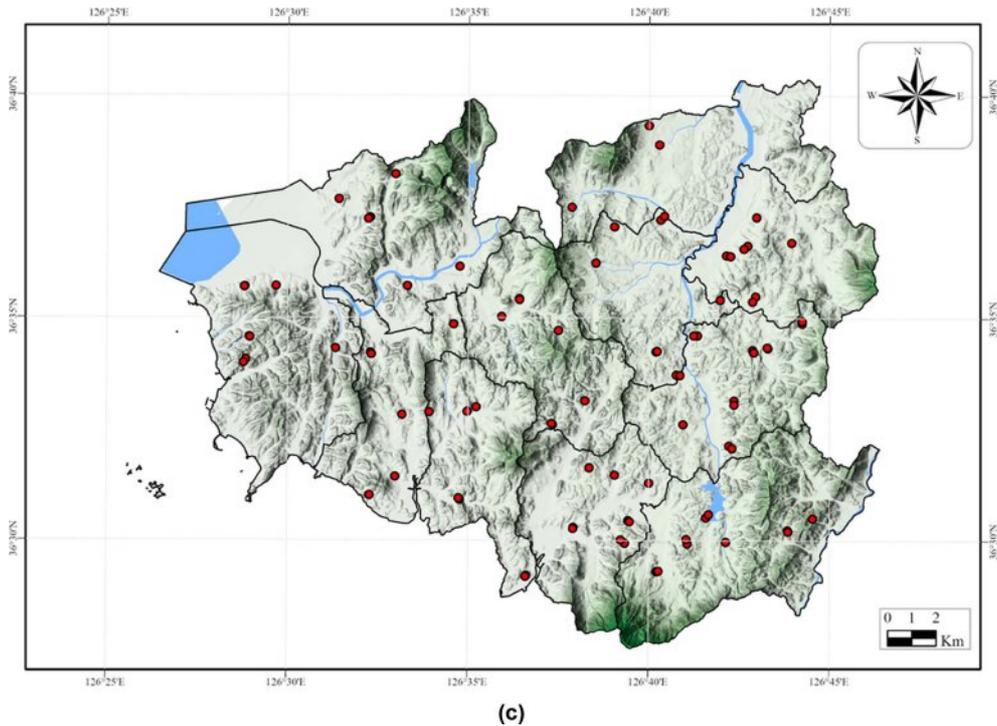


Fig. 1. Continued

사육두수는 돼지·한우·젓소는 121마리에서 313마리로 약 2.6배, 닭은 4,948마리에서 6,212마리로 1.26배가 증가하는 등 축산농가의 집약화 및 대형화 추세를 보여주었다.

최근 30년간 홍성군 기상 관측 결과, 연평균 기온은 12.1°C이며 연간 강수량은 1,324.8 mm으로 60% 이상이하계 기간(6~9월)에 집중하여 발생하였다. 연구가 수행된 2023년 강수량은 평년보다 약 20% 정도 많은 1584.8 mm이었으며, 6~9월에 1,131 mm로 연간 강수량의 71.4%를 차지하였다(Hongsung-gun, 2023). 홍성군은 대체로 낮은 구릉성 지형으로 이루어져 있으나, 남쪽의 광천읍과 장곡면 일부와 갈산면 북쪽으로는 산악 지형이 발달하고 있다. 지질은 선캠브리아기 편암 및 편마암류와 중생대 관입화성암이 주를 이루며, 제4기 충적층도 전체의 30.1%를 차지하고 있다(Fig. 1a). 환경부의 토지피복도(Fig. 1b)에 따르면, 2022년은 논과 밭 등 농경지가 약 37%로 가장 넓은 면적을 차지하며, 산림이 34.9%, 초지가 13.3% 순으로 나타내었다(MOE, 2022). 2007년 토지피복도와 비교하여 변화를 살펴보면, 시설재배(비닐하우스 등) 면적은 0.075 km²에서 5.5 km²로 약 72배 증가한 반면, 논은 126.8 km²에서 102.4 km²로 약 20% 감소한 특징을 보여주었다.

2022년 말 기준 홍성군의 지하수 시설수는 총 24,282개이며, 생활용(11,664개, 48.0%)과 농업용(12,547개, 51.7%)이 대부분을 차지하였다(Hongsung-gun, 2023). 지하수 이

용량은 총 22,375천m³이며, 이중 농업용이 15,131천m³(67.6%)로 가장 많이 이용되고 있으며 생활용은 6,599천m³(29.5%)를 차지하였다. 홍성군의 지하수 함양량과 개발가능량은 각각 87,048천m³/년, 60,954천m³/년이며, 개발가능량 대비 이용량은 36.7%로 충남 평균 37.0%와 비슷하나 전국 평균 22.5%보다는 훨씬 높았다(MOE, 2023). 행정구역별 함양량은 서부면, 장곡면 및 갈산면이 함양량이 많고 홍성읍이 가장 적으며, 개발가능량도 함양량과 유사하게 서부면, 장곡면 및 갈산면에서 많았고, 결성면에서 가장 적게 나타났다(Hongsung-gun, 2023).

2.2. 지하수 시료 채취 및 분석

홍성지역 지하수 오염 특성을 평가하기 위하여 2023년 7~8월에 총 88개(암반59개, 충적 29개) 지하수 관정의 시료를 채취하여 수질 분석을 수행하였다(Fig. 1c). 지하수 시료는 현장에서 온도, 수소이온농도(pH), 전기전도도(EC), 산화환원전위(E_h), 용존산소(DO)를 측정하여 안정된 값이 확보된 후 채취하였다. 채취된 지하수는 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과한 후 아이스박스에 즉시 냉장 보관하여 실험실로 운반하였다.

실험실로 운반된 지하수 시료는 주요 양이온(Ca, Mg, Na, K, Si)은 유도결합 플라즈마 방출분석기(ICP-OES, inductively coupled plasma optical emission spectrometer;

Optima 7300 DV, Perkin Elmer), 음이온은 이온 크로마토그래피(IC, ion chromatograph; Dionex Aquion, Thermo Fisher)를 이용하여 분석하였으며, 알칼리도(alkalinity)는 Gran 적정법을 이용하여 분석하였다. 지하수 수질분석의 적절성을 확인하기 위하여 전하균형오차(CBE, charge balance error)를 구하여 오차범위($\pm 5\%$) 이내인지 평가하여 분석의 신뢰성을 확보하였다(Ki et al., 2013).

또한, 본 연구에서는 시기별 지하수 수질의 변화를 확인하기 위해서 한국지질자원연구원이 수행한 지하수기초조사(2005년)의 지하수 수질 자료를 수집하여 금번 연구 자료와 비교 평가하도록 하였다(Ministry of Construction & Transportation et al., 2005).

2.3. 주성분 분석(Principal Component Analysis)

주성분 분석(PCA, Principal Component Analysis)은 지하수 수질 분야에서 많은 변수 간의 상호 관계를 분석하고 데이터의 차원을 줄여 설명하는 다변량 통계분석법으로 지하수 수질에 영향을 주는 요소를 파악하여 전체 수질 인자와의 상관관계를 파악하기 위해 수행되어져 왔다(Stezenbach et al., 1999; Jolliffe, 2002; Lee et al., 2008; Ko et al., 2010). Kim et al.(2015b)는 수리지화학 및 동위원소 자료를 이용한 주성분분석(PCA)을 통해 지하수 질산염 오염의 기원을 해석하였으며, Ko et al.(2005)은 주성분분석(PCA)을 이용하여 제주도 지하수의 수리지화학적 특성을 평가하는 등 여러 연구자에 의해 지하수 수질 해석의 방법으로 이용되어 왔다(Celestino et al., 2019; Ha et al., 2021; Ko et al., 2010). 본 연구에서는 지하수 수질 특성에 대한 주성분분석(PCA)을 위해 2023년에 수행된 12개 성분(EC, Ca, Mg, Na, K, SiO₂, Sr, HCO₃, F, Cl, NO₃ 및 SO₄)을 독립변수로 이용하였으며, 주성분분석에는 통계소프트웨어인 XLSTAT 프로그램을 이용하였다. 주성분분석에서 얻어진 주요 주성분(PCs, principal components) 점수는 연구지역인 홍성군의 지하수 수질 특히, 질산염 오염 특성을 탐색하는 데 이용되었다.

2.4. 지하수 배경농도 및 문턱값 산정

지하수의 수질인자에 대한 인위적 영향이 최소화된 배경농도를 구하는 방법에는 사전선택법, 분포분리법, 그래프법 등이 있으며, 사전선택법은 유럽의 BRIDGE 프로젝트에서 제안한 기준에 의해 오염된 시료를 우선으로 제거하는 방법이다. 분포분리법은 통계분석을 바탕으로 이상치를 제거하여 서로 다른 두 개 이상의 집단으로 분리하는 방법이며, 그래프법은 데이터를 시각적으로

표현하고 변곡점을 구분하여 배경농도를 구하는 방법이다. 본 연구에서는 사전선택법과 그래프법의 두 가지 방법을 이용하여 배경농도를 산정하였다. 사전선택법은 오염된 시료를 제거한 후, 특정 백분위수를 배경농도라고 결정하는 방식을 사용하였다. 또한, 확률 분포 그래프(Probability plot)를 이용해 변곡점을 식별하여 배경농도의 상한으로 결정하였고, 이 결과는 참고만 하였다. 백분위수 방법은 일반적으로 유럽연합에서 지하수 수질항목에 대한 자연배경농도를 산정하기 위해 이용되는 방법이다. 사전 선별(Preselection)의 과정을 거친 후 남은 자료의 개수에 따라 값이 작은 쪽에서부터 90 또는 97.7 분위수를 자연배경농도의 상한값으로 적용하는 것이다(Müller et al., 2006). 이를 위해 1) 이온전하균형 $\pm 10\%$ 초과, 2) NO₃ ≥ 10 mg/L, 3) 염수대수층: NaCl $\geq 1,000$ mg/L (Cl⁻ ≥ 606.6 mg/L)의 조건에 해당하는 데이터는 제외하도록 하고 있다(Müller et al., 2006). 단순하고 쉽게 구할 수 있는 장점이 있으나, 높은 농도의 시료가 존재할 경우 이의 영향을 받아 배경농도가 높아지는 단점을 가지기도 한다(Yeo et al., 2014). 본 연구에서는 데이터 개수를 고려하여 90 분위수를 배경농도의 상한값으로 선정하였다. 확률 분포 그래프는 농도 분포가 통계적으로 서로 다른 집단(자연적, 인위적 오염 등)으로 구분됨을 이용하는 방법이다(Runnells, 1998). 그래프에서 서로 다른 하위 집단의 경계는 기울기의 변화가 큰 지점으로 표현할 수 있으며, 이는 자연배경농도의 상한을 나타낸다(Preziosi et al., 2014; Sellerino et al., 2019). 또한, 데이터 집단이 2개 이상의 혼합된 모집단을 식별하여 변곡점으로 나타낼 수 있고, 가장 낮은 변곡점의 값을 자연배경농도라고 가정한다(Buškulčić et al., 2023; Panno et al., 2006; Rahman et al., 2020).

지하수 오염물질은 각 나라의 수질기준에 의해 음용 및 비음용 여부에 따라 관리되고 있으며, 동일 국가에서도 지형이나 기후의 영향으로 오염물질의 농도가 증가할 수 있으며 수질 특성이 변화할 수 있다. 산정된 배경농도 대비 오염현황을 분석하기 위해서 문턱값을 산정하여 오염관리를 위해 설정된 하나의 기준으로 활용되고 있다. EU 각 국가에선 지하수의 화학적 상태를 평가하는 용도로서 문턱값을 설정하고 있으며, BRIDGE 프로젝트에서는 자연배경농도나 용도별 수질기준 값에 따라 문턱값을 산정하는 다양한 접근방식이 제공되고 있다(Muller et al., 2006). 본 연구에서 문턱값을 산정하는 방법은 인위적인 오염의 영향을 제외한 배경농도를 반영하고, 먹는물 수질기준을 동시에 고려한 값을 사용하여 환경기준치(REF, reference value)와 배경농도를 합하여 2로 나눈 값을 산출하였다

(Rahman et al., 2020; Gemitzi, 2012; Coetsiers et al., 2009; Wendland et al., 2008).

위에서 산정한 문턱값의 결과가 오염관리를 위한 기준으로 적합하게 설정된 것인지 판단하기 위해 문턱값 하위 집단에 대하여 정규성 검정을 수행하였다. 2005년과 2023년의 질산염에 대하여 Shapiro-Wilk 시험법($\alpha = 0.01$)을 적용하여 로그정규성을 검정하였다.

2.5. 질산염 오염지수(NPI) 평가

질산염 오염지수(NPI, Nitrate Pollution Index)는 오염의 지시자가 되는 문턱값을 기반으로 인위적 활동으로 인한 지하수의 질산염 오염을 평가하는 지표이다. 연구자들에 의해 NPI의 변화를 시간적 및 공간적 분포로 비교하여 질산염 오염원을 구별하는 등의 역할로 활용하고 있으며, 이는 다음과 같은 식에 의해 계산되어진다(Obeidat et al., 2012).

$$NPI = \frac{C_s - HAV}{HAV}$$

위 식에서 C_s 는 지하수 시료의 질산염 농도이고, 인간 활동의 영향을 나타내는 농도(HAV, human affected value)는 인위적인 영향을 받았음을 지시하는 문턱값을 의미한다.

다. 이 값은 이전의 일부 연구자들은 20 mg/L로 간주했으나(Bahrami et al., 2020; Obeidat et al., 2012), 본 연구에서는 앞 절에서 얻어진 질산염 문턱값을 활용하여 NPI를 계산하였다. NPI는 청정(<0, clean), 약간 오염(0-1, light pollution), 보통 오염(1-2, moderate pollution), 상당한 오염(2-3, significant pollution), 매우 심각한 오염(>3, very significant pollution)의 5가지 범주로 구분되어진다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 지하수 수리지화학적 특성

2023년 7~8월에 연구지역에서 채취 및 분석된 지하수 시료에 대한 수질분석 결과의 기술통계 자료는 Table 1과 같다. 현장 수질항목 측정 결과, 수온은 13.5~18.1°C이었으며, 수소이온농도(pH)는 5.64~7.80(평균 6.53, 중간값 6.52)로 조사되었다. 전기전도도(EC)는 122.8~757.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (중간값 347.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$)로, 채취된 시료 중에서 해수침투의 영향은 나타나지 않았다. 2005년의 분석 자료에서는 전기전도도가 72.1~1151.0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 분포 범위가 넓었으나, 중간값은 263.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 로서 2023년보다 다소 낮게 나타났다. 전기전도도가 1,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이상의 시료(2개소)는 해수

Table 1. Statistical parameters of groundwater hydrogeochemical data in (a) 2005, (b) 2023 of study area and (c) p values as a result of Mann-Whitney U test

Parameter	T	pH	EC	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	NO ₃	SO ₄
	°C		$\mu\text{S}/\text{cm}$					mg/L			
Min	10.10	5.33	72.10	3.73	0.79	4.31	0.27	9.87	3.87	< LOD	0.32
Max	17.60	7.85	1151.00	133.66	49.05	113.08	30.38	203.31	246.91	315.62	61.46
mean	14.30	6.63	299.24	29.17	8.77	16.59	2.03	78.69	26.41	43.15	11.25
std	1.16	0.53	186.83	19.56	7.46	12.97	3.86	35.65	32.66	49.15	12.44
25th percentile	13.83	6.30	181.40	17.01	4.22	10.53	0.68	53.07	11.66	16.47	3.23
50th percentile	14.40	6.64	263.50	24.13	7.59	13.47	1.00	75.68	19.82	30.05	7.38
75th percentile	15.08	7.00	362.75	37.19	11.41	18.61	1.55	103.24	26.91	49.96	13.07
Min	13.50	5.64	122.80	12.93	0.94	5.92	0.52	32.50	4.85	< LOD	0.62
Max	18.10	7.80	757.00	91.26	26.98	37.17	4.63	253.14	69.73	214.91	71.50
mean	14.92	6.53	354.62	35.94	10.70	15.05	1.57	103.69	26.83	40.71	15.92
std	0.91	0.38	117.86	14.08	5.15	5.64	0.67	40.52	14.02	32.20	12.68
25th percentile	14.30	6.24	269.25	25.91	7.50	10.96	1.13	70.71	17.31	18.87	18.87
Median	14.75	6.52	347.50	34.96	10.22	14.29	1.48	104.85	23.80	33.55	13.17
75th percentile	15.20	6.75	431.50	44.04	13.48	17.22	1.79	126.10	32.56	57.83	20.61
Mann-Whitney U test	-	0.11	0.01	0.00	0.00	0.60	0.00	0.00	0.01	0.56	0.00

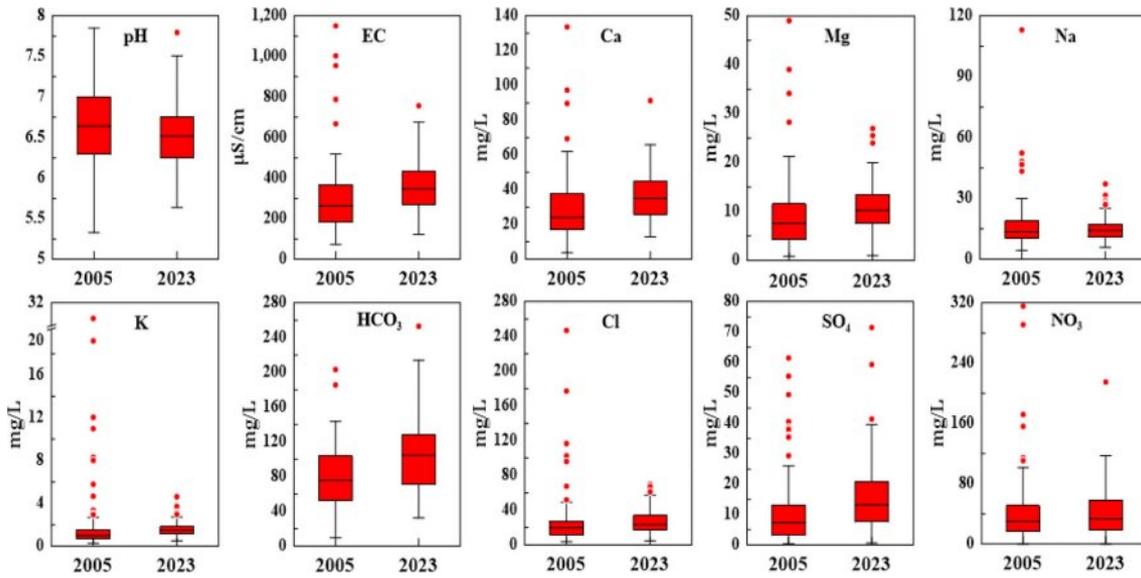


Fig. 2. Box-Whisker plots for groundwater hydrogeochemical components of study area in 2005 and 2023.

침투의 영향을 받아 Na가 최대 113.1 mg/L, Cl이 246.9 mg/L로 나타났다. 질산염은 두 시기 모두 평균 40 mg/L(NO₃-N 9.0 mg/L) 이상으로 인위적인 오염원의 영향을 지속적으로 받은 것으로 보인다.

두 시기의 주요 수질 성분(EC, Ca, Mg, Na, K, HCO₃, Cl, NO₃, SO₄)을 박스도에 도시하였을 때, Na와 NO₃를 제외하고 모든 항목에 대해 전반적으로 농도가 증가하는 경향을 보인다(Fig. 2). 2023년의 질산성질소는 평균 9.19 mg/L로 먹는물 수질기준(10 mg/L)보다 약간 낮지만, 전체 시료의 45%가 먹는물 수질기준, 그리고 5%가 생활용수 수질기준(20 mg/L)을 초과하여 전반적으로 오염이 높은 상태임을 확인하였다. 2005년에는 41%가 먹는물 수질기준을 초과하였으며, 이 중 12%가 생활용수 기준을 초과한 결과를 보여주었으나, 시기별 차이는 크지 않은 것으로 판단되었다. 다만, 조사된 지하수 수질분석 결과는 홍성군 전체에서 질산성질소의 오염이 심각한 수준에 있음을 다시 한번 확인할 수 있었다.

pH를 제외한 대부분 수질 성분들의 중간값은 2005년에 비해 2023년에서 증가한 것으로 관찰되지만 농도 분포 변화는 넓게 나타나는 양상을 보여주었다(Fig. 2, Table 1). 시기별 지하수 수질에 변화가 있는지를 평가하기 위해 비모수 방법인 Mann-Whitney U 검정법을 이용하여 비교분석을 수행하였다. Mann-Whitney U 검정법은 신뢰수준 95%에서 p 값이 유의수준($\alpha = 0.05$)보다 크면 두 집단 간의 분포가 통계적으로 차이가 없으며, 유의수준보다 작으면 두 집단이 통계적으로 차이가 있다는 것을 의미한다

(Harter et al., 2002). 모든 수질 성분에 대해 로그값으로 변환한 후 Mann-Whitney U 검정법을 적용한 결과, Na와 NO₃는 p 값이 0.05를 초과하여, 두 시기 간에 유사한 농도 분포를 가지는 것으로 나타났으며, 그 외 수질 성분은 유의수준보다 낮아 2005년과는 수질성분이 전반적으로 증가한 것을 확인할 수 있었다.

지하수 수질 유형에 미치는 영향은 다양한 오염원과 농업 및 축산 활동으로 인한 특성 변화에서 비롯될 수 있다. 연구지역 지하수 수질 자료를 파이퍼도(Fig. 3)에 도시한 결과, 2005년과 2023년의 지하수 수질 유형은 Ca-

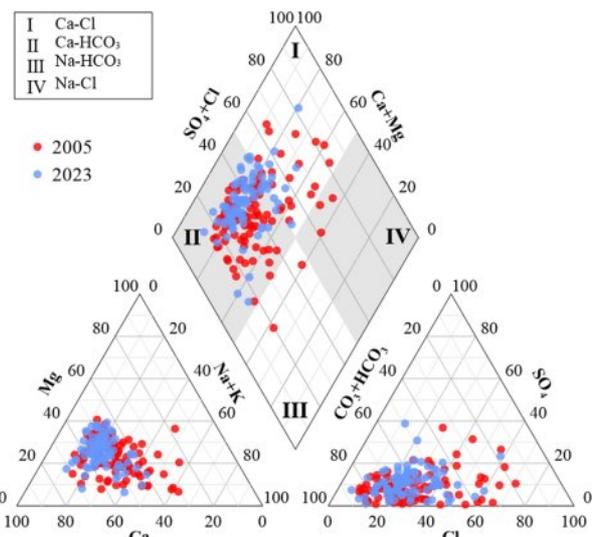


Fig. 3. Piper diagrams of groundwater samples analyzed at 2005 and 2023.

HCO₃와 Ca-(Cl+NO₃)의 두 가지 유형이 주로 관찰되었으며, 2005년에 2023년보다 변화가 보다 폭넓게 나타남을 확인할 수 있었다. 2023년에 Ca-HCO₃ 유형이 51개로 전체의 58%를 차지하였으며, 이러한 특성은 선캠브리아기의 변성암류와 중생대의 화강암이 주를 이루는 연구지역에서 나타나는 일반적인 수질 유형이며 홍성군에서도 이와 유사한 특징을 가지는 것으로 파악되었다(Yun et al., 1998; Kim et al., 2006). 그 다음으로 Ca-(Cl+NO₃) 유형이 37개로 42%를 차지하였으며, 이와 같은 수질 유형의 관찰은 홍성군에 넓게 분포하고 있는 시설농업(비닐하우스 등)이나 가축축사의 축산분뇨 등의 인위적인 오염원과 관련이 있는 Cl 및 NO₃의 증가와 관련이 있는 것으로 판단되었다. 앞서 언급한 바와 같이, 2005년의 지하수도 2023년과 같이 유사한 수질 유형이 폭넓게 분포하고 있으며, Ca-HCO₃ 유형이 52%(53개), Ca-(Cl+NO₃) 유형이 43%(44개), Na-Cl와 Na-HCO₃ 유형이 각각 4%, 1%씩 분포하였다. 파괴도에서 볼 수 있는 바와 같이 두 시기(2005년과 2023년)의 지하수 수질은 전체적으로 Cl과 NO₃ 등 농업활동(시설재배, 축산활동 등)과 인간 거주지역의 다양한 활동에 의해 크게 영향을 받음을 확인할 수 있었으며 시기별 차이는 크게 나타나지는 않았다.

3.2. 주성분분석(PCA) 분석 결과

주성분분석(PCA)은 2023년의 지하수 수질자료에 대하여 수행하였으며, 사용한 수질 인자는 12개(EC, Ca, Mg, Na, K, SiO₂, Sr, HCO₃, F, Cl, NO₃, SO₄)였다. 주성분분석 결과, 초기 3개의 주성분이 전체의 68%를 설명하여 이를 통해 연구지역 지하수 수질성분의 변동 특성을 확인할 수 있었다(Table 2). 이 중 43.8%의 분산을 설명하는 PC1은 주요 성분(EC, Ca, Mg, Sr, Cl)에서 0.70 이상의 적재값을 가짐을 알 수 있었다. 전체 분산의 15.8%를 설명하는 PC2는 NO₃, Na, SiO₂가 -0.61, -0.56, -0.52의 큰 음의 상관관계를 가지며, HCO₃가 0.72로 높은 양의 값을 가진다. 따라서, PC2는 농축산 활동의 오염에 대해선 음의 영향을 지시하며, 유기물 분해, 농업 활동 등에 의한 중탄산의 증가에 의해 양의 영향을 받음을 알 수 있었다. PC3는 8.44%의 분산을 차지하며, F가 0.91로 가장 큰 영향을 미치고 있다. 하지만, 주성분 분석에 사용된 88개의 데이터 중 40개에서만 낮은 농도(0.08-1.48 mg/L)로 검출이 되었기에 자연적 풍화로 인한 산물로 나타났을 가능성이 높다고 판단된다. PC4와 PC5는 7.93%, 7.74%를 나타내며, 각각 SiO₂(+0.76)와 K(+0.82)이 큰 값을 가지고 있었다. PC3, PC4 및 PC5는 전체 수질 변동에 미치는 영향이 크지 않

Table 2. PCA results using groundwater quality components

Parameters	PC1	PC2	PC3	PC4	PC5
Eigenvalues					
Eigenvalues	5.25	1.89	1.01	0.95	0.93
Variability (%)	43.8	15.8	8.4	7.9	7.7
Cumulative (%)	43.8	59.6	68.0	75.9	83.6
Factor loadings					
EC	0.99	0.04	0.02	-0.04	-0.01
Ca	0.92	0.17	0.03	-0.12	0.06
Mg	0.78	0.41	-0.01	0.20	-0.10
Na	0.61	-0.56	0.17	0.12	-0.06
K	0.37	-0.09	-0.20	-0.34	0.82
SiO ₂	0.07	-0.52	0.03	0.76	0.32
Sr	0.73	-0.29	0.12	0.03	-0.08
HCO ₃	0.48	0.72	0.15	0.22	0.23
F	-0.23	-0.13	0.91	-0.23	0.12
Cl	0.82	-0.11	-0.12	-0.13	-0.24
NO ₃	0.61	-0.61	-0.11	-0.25	-0.09
SO ₄	0.67	0.30	0.20	0.10	-0.04

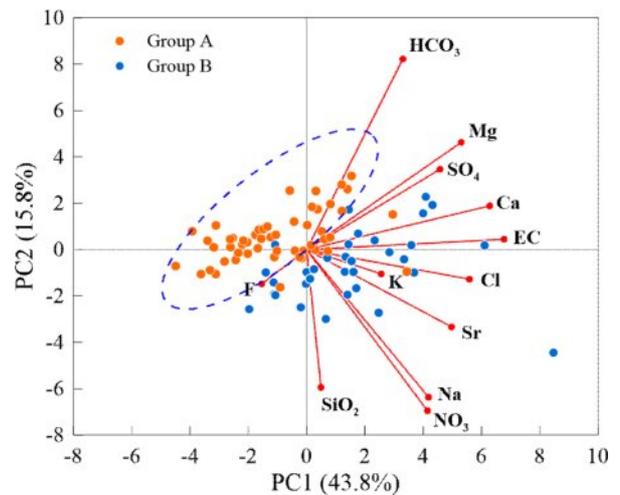


Fig. 4. Result of principle component analysis by groups for groundwater sample in 2023. (Group A : NO₃-N < 10 mg/L, Group B : NO₃-N ≥ 10 mg/L).

은 것으로 판단되었으며, 따라서 본 연구에서는 지하수 수질성분과 질산염 오염의 증가를 나타내고 전체의 59.6%의 분산을 설명하는 PC1과 PC2의 상관관계에 대하여 알아보도록 하였다(Fig. 4).

Fig. 4에서 질산성질소 먹는물 수질기준인 10 mg/L를 기준으로 지하수 수질 자료를 두 개의 그룹(A, B)으로 구분하여 PC1과 PC2의 상관관계를 도시하였다. 앞서 언급한 바와 같이 PC1은 일반적인 지하수 수질성분(EC, Ca, Cl)의 증가와 관련성이 높았으며, PC2는 질산성질소와 음의

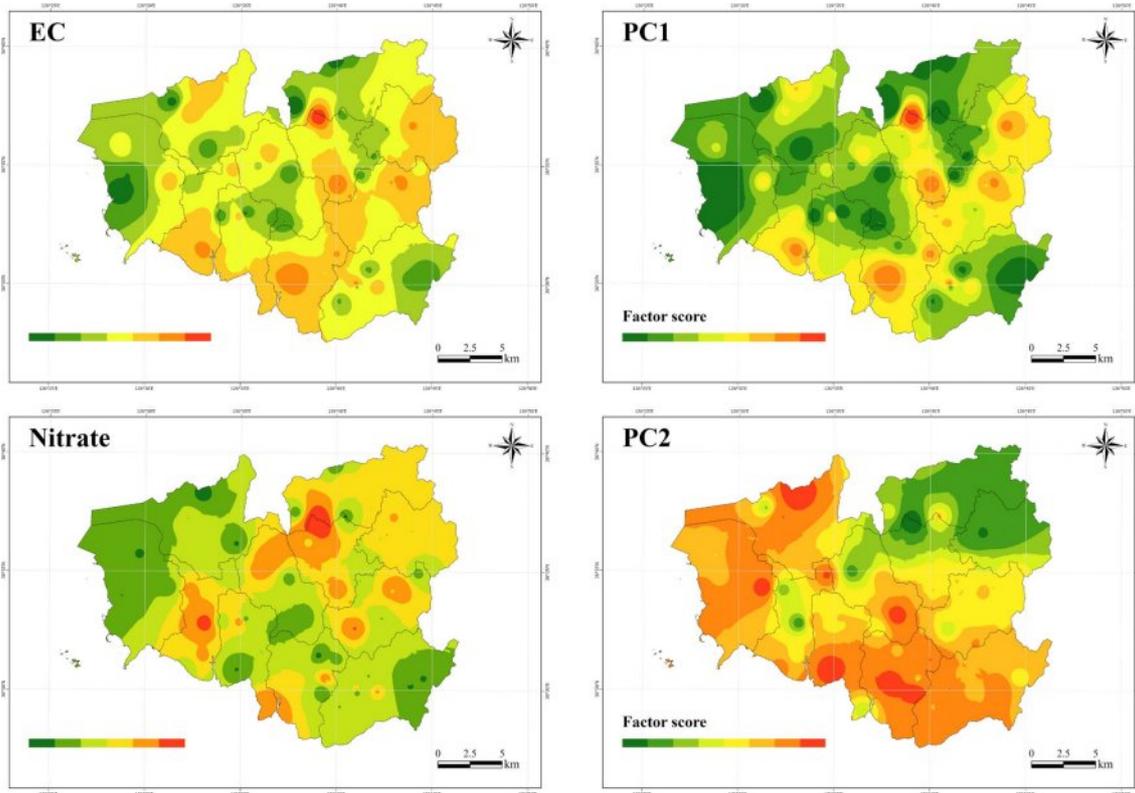


Fig. 5. Comparison of the spatial distribution of EC, NO₃, and two principal components (PC1 and PC2) in the study area.

상관성, HCO₃와는 양의 상관성을 보여주었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이, 연구지역 지하수는 지하수 질산성 질소 오염이 낮은 그룹 A에서 높은 그룹 B로 가면서 PC1의 증가와 PC2의 감소가 뚜렷한 경향성을 보여준다, 즉, 지하수 질산성질소 오염 증가에 따른 수질 자료가 2사분면에서 4사분면 방향으로 도시되며 또한 전체적인 수질성분의 증가에 따라 1, 4분면 방향으로 변하는 양상을 보여주었다.

이러한 2개 주요 주성분(PC1 및 PC2) 공간 분포는 앞서 언급한 바와 같이 각각의 주성분에 영향을 가장 많은 영향을 미치는 전기전도도(EC) 값과 질산염(NO₃) 농도의 공간 분포와도 유사한 특징이 보임을 확인할 수 있었다 (Fig. 5). Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 PC1의 공간 분포는 EC 값의 분포와 거의 비슷한 형태이며, 거주지와 농경지가 복합적으로 분포하는 홍성 북쪽 신도시 지역과 남쪽의 광천읍 등에서 높게 나타났다. PC2가 NO₃의 농도 증가와 음의 상관성을 보여주기 때문에 공간적인 분포 특징도 전체적으로 반대의 경향성을 보여줌을 확인할 수 있었다.

3.3. 배경농도 및 문턱값 산정 결과

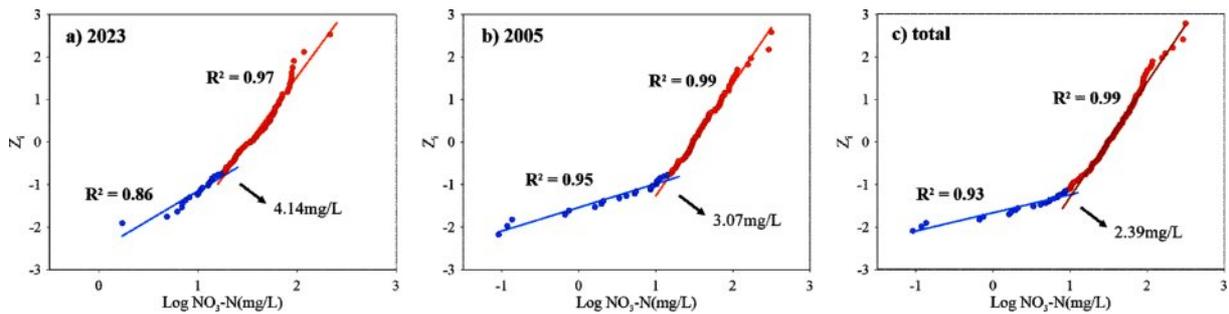
지하수 수질성분의 배경농도를 구하는 데 있어서 중요

한 요소는 인위적 요인의 영향을 받은 자료를 식별하는 것이다(Biddau et al., 2017; Cruz and Andrade, 2015). 지하수 수질자료의 배경농도 산정을 위한 사전선별에는 인위적 영향을 지시하는 NO₃(≥10 mg/L)과 Cl(≥606.6 mg/L)에 대한 기준을 적용하였으며, 본 연구에서 Cl은 기준 값보다 낮아 NO₃에 대한 사전선별 기준만 적용하여 연구를 수행하였다. 배경농도 대비 오염 현황을 파악하기 위해 사용하는 문턱값은 인위적인 활동에 의한 영향을 고려하지 않으므로 오염 영향을 최소화한 배경농도와 환경기준치를 주요 인자로 평가하도록 하였다.

본 연구에서는 시기별(2005년, 2023년 및 전체) 배경농도의 값을 백분위수와 확률분포 그래프를 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 확률분포 그래프를 이용한 배경농도 산정 방식은 사전 선별을 거치지 않고 모든 자료의 농도 분포가 고르게 고려되므로 더 합리적인 값을 얻을 수 있는 장점이 있다(Panno et al., 2006). 이 방법은 변곡점이 나타나기 위해서 데이터가 정규분포로 나타나지 않으면 효과적일 수 있으나, 최소 100개 이상의 많은 자료가 필요하다는 것이 한계점이다(Sinclair, 1991). 본 연구에서 배경농도 산정에 이용한 2023년의 지하수 수질 자료는 100개 이하인 88개로 충분히 많은 자료가

Table 3. Background levels of groundwater quality components by period

Method		Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	Cl	NO ₃ -N	SO ₄
Percentile	Total (n = 26)	42.20	9.82	16.75	1.93	131.31	25.29	1.93	20.56
	2005 (n = 16)	29.96	9.22	13.56	1.52	121.34	20.14	1.93	14.24
	2023 (n = 10)	50.02	10.04	17.60	2.05	138.11	28.07	1.89	26.04
Probability Plot	Total (n = 190)	21.20	5.37	10.11	0.74	106.26	19.82	2.39	3.62
	2005 (n = 102)	17.57	3.41	14.22	0.51	79.46	10.35	3.07	3.59
	2023 (n = 88)	42.23	8.88	13.44	1.26	105.70	27.83	4.14	4.06

**Fig. 6.** Determination of background levels of nitrate nitrogen using probability plots.

확보되지 않아 확률분포 그래프에 의해 산정된 배경농도 값은 참고용으로만 사용되었다.

백분위수 배경농도 산정을 위한 먼저 사전선택 과정이 필요하다. 따라서, 먼저 질산염 농도가 10 mg/L 이상인 자료를 제거하였으며 그 결과 배경농도 산정에는 2005년에는 16개(16%), 2023년에는 10개(10%)의 자료가 사용되었다. 두 시기 모두 자료가 60개 미만으로 Müller et al.(2006)의 연구와 같이 배경농도 값은 90 분위수 값을 이용하여 산정되었다. 백분위수 방법에 의한 배경농도 산정 결과, NO₃-N는 2005년에 1.93 mg/L, 2023년에 1.89 mg/L로 거의 유사한 값을 보여주었으며, 두 시기의 전체 자료에 대해서도 1.93 mg/L로 두 시기별 값과 유의한 차이를 보여주지 않았다. 이와 같은 분석 결과, 홍성군의 NO₃-N 배경농도의 최대 상한값은 1.93 mg/L(NO₃ 8.55 mg/L)임을 확인하였다.

연구결과 산정된 배경농도 값의 타당성을 확인하기 위해 질산성질소 농도가 1.93 mg/L 이하인 데이터 23개를 이용하여 로그정규성을 검정을 수행하였다. 정규성 검증을 위한 Shapiro-Wilk 시험 결과, p 값은 0.013으로 유의수준 0.01 이상으로 로그정규분포를 가짐을 알 수 있었다. 본 연구에서는 정규성 검증에 사용된 데이터 개수(23개)가 적어 일반적인 유의수준(0.05)를 적용하기보다 보다 보수적인 기준의 유의수준인 0.01을 적용하여 판단하였다.

백분위수 방법을 이용한 수질성분에 대한 배경농도 산정 결과는 Table 3에 나타나있다. Table 3에서 볼 수 있는

바와 같이, 질산염을 제외한 모든 성분의 2023년 배경농도 값은 2005년보다 높음을 확인할 수 있었다. 시기별 수질성분별 배경농도 산정 결과, Cl과 SO₄은 모두 2005년의 20.14 mg/L와 14.24 mg/L에서 2023년의 28.07 mg/L과 26.06 mg/L로 증가하는 특징을 보여주었다.

확률분포 그래프는 정규 Q-Q 도표(quantile-quantile plot)에 도시된 데이터 세트를 변곡점을 기준으로 배경농도를 결정하는 방법을 이용하였으며, 질산성질소에 대한 산정 결과는 Fig. 6에 나타나 있다. Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이, NO₃-N의 배경농도는 2005년 3.07 mg/L, 2023년 4.14 mg/L, 전체 2.39 mg/L로 백분위수 방법에 의해 얻어진 값인 1.89~1.93 mg/L보다 높은 값을 보여주었다. 특히 2023년 NO₃-N의 배경농도(4.14 mg/L)는 백분위수 방법에 의한 것보다 두 배 이상을 높은 값을 나타내었다. 확률분포 그래프에 의한 수질성분별 배경농도는 Na를 제외하고는 모두 2023년의 배경농도가 더 높게 나타났다. 이러한 특징은 백분위수 수질성분의 산정결과와도 유사하게 확인되었다.

연구지역 질산염의 문턱값 산정을 위하여 적용된 환경기준치(REF)는 질산성질소의 먹는물 수질기준인 10 mg/L를 질산염으로 환산한 값인 44.3 mg/L를 사용하였다. 질산염에 대한 문턱값 계산 결과는 26.4 mg/L(NO₃-N 5.97 mg/L)이었으며, 2023년 시료의 51개(58%), 2005년의 61개(60%) 시료가 문턱값을 초과하였으며 두 시기의 질산성질소 농도에 대한 히스토그램을 Fig. 7에 도시하였다. 이와

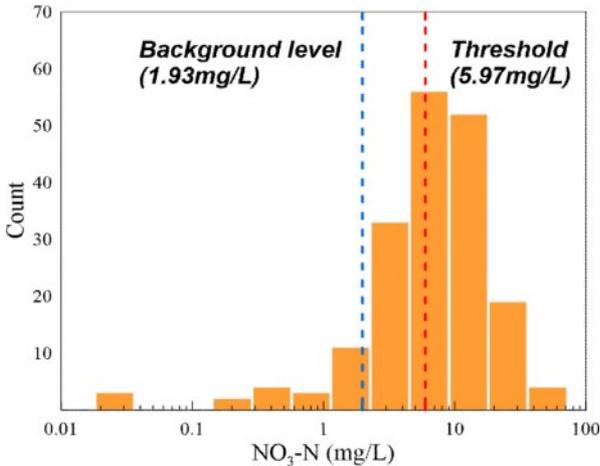


Fig. 7. Distribution of nitrate nitrogen for the entire data for two periods.

같이 두시기에 걸쳐 홍성군 지하수의 절반 이상이 질산염 문턱값을 초과하여 2005년부터 현재까지 지하수 질산염 오염이 지속적으로 발생하고 있으며 그 상태가 유지됨을 알 수 있었다. 따라서, 홍성군 지하수 질산염 오염에 대해서는 향후에도 점진적을 증가할 수 있으며 오염원의 증가 및 확대에 따라 광범위하게 발생할 가능성이 있어 이에 대한 관리 강화의 필요할 것으로 생각된다.

3.4. 지하수 질산염오염지수(NPI) 평가

질산염오염지수(NPI)는 문턱값에 기초한 지표로서 지하수 질산염 오염의 정도를 나타내는 것으로 활용할 수 있다. 기존 연구(Obeidat et al., 2012)에서 질산염의 HAV를 인간활동의 영향을 나타낼 수 있는 농도인 20 mg/L(NO₃-N 4.51 mg/L)로 설정하여 NPI 계산에 활용하였으나, 본 연구에서는 앞 절에서 얻어진 질산염의 문턱값인 26.4 mg/L (NO₃-N 5.97 mg/L)를 사용하여 NPI를 산출하였다. 산출된 NPI는 앞서 5개의 범주(질산염 농도기준 : < 26.4 mg/L (CL, clean), 26.4–52.8 mg/L (LP, light pollution), 52.8–79.2 mg/L (MP, moderate pollution), 79.2–105.6 mg/L(SP, significant pollution), 105.6 mg/L 초과(VSP, very significant pollution))로 구분되며, 그 결과는 Fig. 7에 제시하였다.

청정 상태(CL)의 질산염은 2005년과 2023년의 두 시기의 값이 40–42%로 큰 차이를 보이지 않았다. 약간 오염 수준(LP)은 두 시기 모두 청정 상태보다 줄었으나, 2005년이 36%로 높은 상태를 유지했다. 보통 오염 수준(MP)의 2023년 비율이 19%로 2005년보다 높았고, NPI가 2 이상인 오염(SP, VP)의 값은 두 시기가 12%로 같은 수준으로 나타났다. 2005년의 LP의 비율이 줄고 2023년의 MP 수

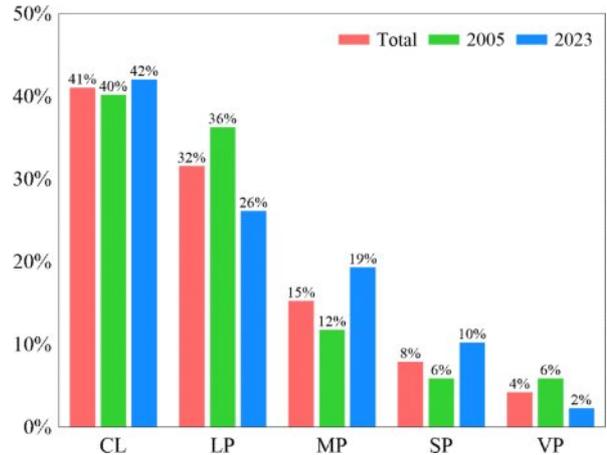


Fig. 8. Distribution of NPI values by year. (CL: clean, LP: light pollution, MP: moderate pollution, SP: significant pollution, VP: very significant pollution)

준이 증가한 것은 연구지역인 홍성군에 최근 16년간(2007–2022) 가축 사육두수의 33.2%와 시설재배지(비닐하우스 등)의 72배 증가한 것이 주요 요인으로 작용한 것으로 보인다. 다만, 이러한 요인들이 특정 지역에서 집중적으로 발생하지 않고 홍성군 전체에 폭넓게 나타났기 때문에 NPI가 급격하게 증가하기보다는 점진적으로 증가하는 양상을 보여준 것으로 생각되었다. 다만, 연구지역의 질산염 문턱값을 초과하는 NPI가 1 이상인 곳의 비율은 전체의 27%를 차지하여, 앞서 문턱값 부분에서 언급한 바와 같이 향후에도 연구지역의 질산염 오염은 점진적이고 광범위하게 이루어질 가능성이 높아 지속적인 지하수 오염관리 방안이 마련되어야 할 필요성이 높은 것으로 생각된다.

Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 두 시기별 NPI는 5개 범주별로 큰 차이가 있다고 보기엔 어려운 특징을 나타내었다. 따라서, NPI 값의 공간분포 지도 작성을 통하여 오염의 증가 및 감소 지역을 구별하여 보고자 하였다. 연구지역에 대한 NPI 분포의 공간지도는 ArcGIS에서 IDW(Inverse Distance Weighted) 방법을 사용하여 Fig. 9에 도시하였다. 두 시기의 NPI는 홍성군 전체에 걸쳐 전반적으로 대부분 질산염 오염의 영향이 없거나 낮은 1 이하의 특징을 보여주었다. 2005년에는 홍성군의 중심부 및 남쪽의 은하면 인근에서 높은 NPI 값이 나타났는데, 이는 축사가 집중된 지역으로 축산분뇨 등의 영향으로 지하수 오염이 다소 증가한 것에 기인하는 것으로 보인다. 또한, 비슷한 지점에서 2023년의 NPI 값과 범위는 다소 감소하였지만, 대부분 2 이상의 높은 값을 나타내고 있어 축산활동의 영향은 지속되고 있는 것으로 판단되었다. 최근 들어 신도시 개발 등으로 인해 주거 및 상업 지역이 증가한 북쪽 지역(홍

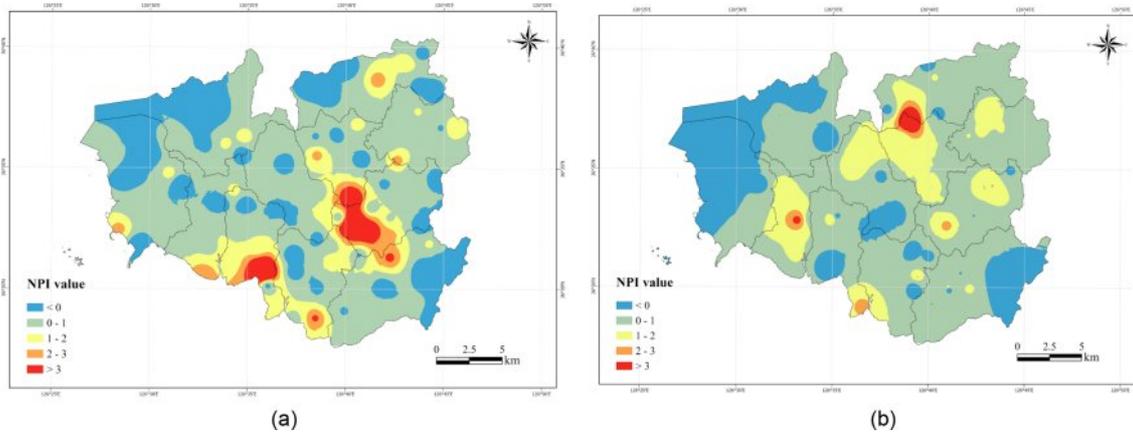


Fig. 9. Spatial distribution map for NPI values by year ((a) 2005, (b) 2023) of the study area.

성읍, 흥북읍)도 NPI가 1 이상인 지역이 넓게 분포하여 거주 환경 등의 변화에 따른 지하수 질산염 오염이 광역적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 메타분석으로 사용한 2005년과 2023년의 샘플링 개수, 위치 및 방법이 다른 점, 암반공과 층적공의 차이 등으로 다소 다르게 나타날 가능성이 있지만, 전반적으로는 홍성군 전체에 걸쳐 지하수 질산염 오염이 지속적으로 발생하고 있으며 이에 대한 관리 강화의 필요성을 지시한다.

4. 결론 및 제언

농촌지역의 지하수에 가장 많은 영향을 미치는 질산염의 오염에 대한 관리를 위해서는 수질성분 특성 분석뿐만 아니라 배경농도 및 오염지수 등의 지표를 이용하여 오염의 시공간적 변화 특성에 대한 평가가 수행하여야 한다. 이를 위해 본 연구에서는 농촌지역인 홍성군을 대상으로 2005년과 2023년에 걸쳐 수행된 지하수 수질분석 결과에 대한 수리지화학 특성 평가 및 주성분분석(PCA)를 수행하였다. 아울러 지하수 질산염 오염 및 수질오염 정도를 평가하기 위한 배경농도, 문턱값을 산정하고, 문턱값에 기반한 질산염오염지수(NPI)를 이용하여 연구지역의 지하수 오염의 변화 특성을 규명하고자 하였다.

연구지역인 홍성군의 수리지화학 특성에 대한 평가 결과, 수질 성분별 박스도에서 Na와 NO_3 를 제외하고 모든 항목에 대해서 2005년도에 비해 2023년의 농도가 증가함을 확인할 수 있었다. 2023년의 $\text{NO}_3\text{-N}$ 은 평균 9.19 mg/L로 먹는물 수질기준(10 mg/L)보다 약간 낮으나 전체의 45%가 수질기준을 초과하였고, 2005년에는 41%가 먹는물 수질기준을 초과하였다. 시기별 $\text{NO}_3\text{-N}$ 농도 차이가 있는지를 비교하기 위한 Mann-Whitney U 검정 결과, p 값이 0.05를

초과하여, 두 시기에서 유사한 분포를 가짐을 확인할 수 있었다. 지하수 수질 특성에 영향을 미치는 주요 요인을 파악하기 위해 12개 수질성분을 이용한 주성분분석(PCA)을 수행하였다. 주성분분석 결과, 초기 3개의 주성분(PC)이 전체 분산의 68%를 설명하였으며, PC1은 EC, Ca, Mg, Sr 및 Cl에 의해 증가하며, PC2는 NO_3 , Na 및 SiO_2 에 의해 감소하는 경향을 나타내었다. 특히, 초기 2개의 주성분인 PC1과 PC2에 대해 가장 큰 영향을 주는 수질 성분은 각각 EC와 NO_3 로 나타났다. 주요 주성분들과 이들 성분과의 공간분포에서 PC1은 EC와 거의 비슷한 공간분포 양상을 보여주었으며, PC2는 NO_3 가 높은 지역에서 반대로 낮은 값을 보여주어 인위적인 질산염 오염의 영향을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 지하수 대표 오염성분인 질산염 등 수질 성분에 대한 배경농도와 문턱값을 구하였으며, 질산염오염지수(NPI)의 공간분포를 이용하여 오염의 시공간적인 특성을 확인할 수 있었다. 배경농도 산정을 위해서 먼저 사전선별을 통해 질산염 농도가 10 mg/L 이상인 자료를 제외하고 90분위수의 값을 배경농도로 산정하였다. 백분위수 방법을 이용하여 산정된 홍성군 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 배경농도는 1.89~1.93 mg/L이었으며, 시기별로 큰 차이를 보여주지 않았다. 본 연구의 백분위수 방법에 의한 배경농도 값은 안성 및 보성 지역에 대한 연구에서 얻어진 배경농도 값인 1.92 mg/L과 2.23 mg/L과도 유사한 결과가 보임을 확인할 수 있었다. 확률분포 그래프에 의한 질산성질소($\text{NO}_3\text{-N}$)의 배경농도는 2005년과 2023년에 각각 3.07 mg/L과 4.14 mg/L로 이는 인위적인 지하수 오염에 의한 영향으로 인해 높게 산정된 것으로 판단되며, 향후 이 방법을 이용한 신뢰성 높은 배경농도 산정을 위해서는 더 많은 자료를 확보할 필요가 있을 것이다.

백분위수 방법에 의해 얻어진 배경농도(1.93 mg/L)와 먹는물 수질기준 10.0 mg/L)을 이용하여 산정된 문턱값은 26.4 mg/L이었으며, 2005년 61개(60%)와 2023년 51개(58%)의 지하수 시료가 문턱값을 초과함을 알 수 있었다. 이 문턱값을 이용하여 질산염오염지수(NPI)를 계산되었으며, 이는 5개의 범주별로 오염 수준을 구분할 수 있었다. 두 시기 지하수 수질자료 모두가 NPI 범주에서 모두 청정(CL) 상태가 40% 이상으로 가장 높게 나타났으며, 2023년에 2005년보다 약간 오염(LP) 상태의 비율이 줄고 보통오염(MP) 비율이 다소 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 홍성군 전체 지역에서 오염원(축사, 시설재배 등)의 증가가 NPI의 증가에 영향을 주었으나, 오수처리시설과 오염원 관리의 강화에 따라 지하수 질산염 오염의 크게 증가하지는 않은 것으로 판단되었다. NPI가 문턱값을 넘어선 1 이상은 전체의 27%이며, 해당 지역은 질산염 오염도가 높아 지속적인 지하수 오염관리가 필요할 것이다. 2023년 NPI 공간 분포에서 축사가 주로 위치한 주거지와 농경지가 발달한 홍성읍, 홍북읍, 광천읍, 홍동면 및 은하면 등에서 높은 NPI가 관찰되었다.

연구결과, 지하수 수리지화학적 특성 및 주성분분석의 적용과 질산염에 대한 배경농도 및 문턱값을 이용한 지하수 질산염 오염 평가는 홍성군과 같은 전형적인 농촌지역의 지하수 수질오염에 영향을 미치는 요인을 평가하는 방안으로 이용할 수 있었다. 아울러, 문턱값을 이용한 질산염오염지수(NPI)는 지하수 질산염 오염 정도를 5개 범주의 공간적 분포로 나타내어 향후 효과적인 지하수 오염 관리의 지표로 이용할 수 있음을 확인하였다.

사 사

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본사업인 ‘기후변화 대응 대응량지하수 확보 및 최적 활용기술 개발’의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- Abascal, E., Gómez-Coma, L., Ortiz, I., and Ortiz, A., 2022, Global diagnosis of nitrate pollution in groundwater and review of removal technologies, *Sci. Total Environ.*, **810**, 152233.
- Almasri, M.N., 2007, Nitrate contamination of groundwater: A conceptual management framework, *Environ. Impact Assess. Rev.*, **27**, 220-242.
- An, H.S., Jee, S.W., Lee, S.J., Hyun, Y.J., Yoon, H.S., and Kim, R.H., 2015, Suggestion of a groundwater quality management framework using threshold values and trend analysis, *J. Soil Groundwater Environ.*, **20**, 112-120.
- Bahrami, M., Zarei, A.R., and Rostami, F., 2020, Temporal and spatial assessment of groundwater contamination with nitrate by nitrate pollution index (NPI) and GIS (case study: Fasarud Plain, southern Iran), *Environ. Geochem. Health.*, **42**, 3119-3130.
- Biddau, R., Cidu, R., Lorrai, M., and Mulas, M.G., 2017, Assessing background values of chloride, sulfate and fluoride in groundwater: a geochemical-statistical approach at a regional scale, *J. Geochem. Explor.*, **181**, 243-255.
- Buškulčić, P., Parlov, J., Kovač, Z., and Nakić, Z., 2023, Estimation of nitrate background value in groundwater under the long-term human impact, *Hydrol.*, **10**, 63.
- Celestino, A.E.M., Leal, J.A.R., Cruz, D.A.M., Vargas, J.T., Bashulto, J.D.L., and Ramírez, J.M., 2019, Identification of the hydrogeochemical processes and assessment of groundwater quality, using multivariate statistical approaches and water quality index in a wastewater irrigated region, *Water*, **11**, 1702.
- Coetsiers, M., Blaser, P., Martens, K., and Walraevens, K., 2009, Natural background levels and threshold values for groundwater in fluvial Pleistocene and Tertiary marine aquifers in Flanders, Belgium, *Environ. Geol.*, **57**, 1155-1168.
- Cruz, J.V. and Andrade, C., 2015, Natural background groundwater composition in the Azores archipelago (Portugal): A hydrogeochemical study and threshold value determination, *Sci. Total Environ.*, **520**, 127-135.
- El Mountassir, O., Bahir, M., Ouazar, D., Chehbouni, A., and Carreira, P.M., 2022, Temporal and spatial assessment of groundwater contamination with nitrate using nitrate pollution index (NPI), groundwater pollution index (GPI), and GIS (case study: Essaouira basin, Morocco), *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **29**, 17132-17149.
- Gemitzi, A., 2012, Evaluating the anthropogenic impacts on groundwaters; a methodology based on determination of natural background levels and threshold values, *Environ. Earth Sci.*, **67**, 2223-2237.
- Gutiérrez, M., Biagioni, R.N., Alarcón-Herrera, M. T., and Rivas-Lucero, B. A., 2018, An overview of nitrate sources and operating processes in arid and semiarid aquifer systems, *Sci. Total Environ.*, **624**, 1513-1522.
- Ha, K., Lee, E., An, H., Kim, S., Park, C., Kim, G.-B., and Ko, K.-S., 2021, Evaluation of seasonal groundwater quality changes associated with groundwater pumping and level fluctuations in an agricultural area, Korea, *Water*, **13**, 51.
- Harter, T., Davis, H., Mathews, M.C., and Meyer, R.D., 2002, Shallow groundwater quality on dairy farms with irrigated forage crops, *J. Contam. Hydrol.*, **55**(3-4), 287-315.
- Heaton, T.H., Stuart, M.E., Sapiano, M., and Sultana, M.M., 2012,

- An isotope study of the sources of nitrate in Malta's groundwater, *Hydrol.*, **414**, 244-254.
- Hongsung-gun, 2023, Groundwater management plan of Hongsung-gun.
- Jeon, S.R., Park, S.J., Kim, H.S., Jung, S.K., Lee, Y.U., and Lee, J.I., 2011, Hydrogeochemical characteristics and estimation of nitrate contamination source of groundwater in the Sunchang area, Korea, *J. Geol. Soci. Korea.*, **47**(2), 185-197.
- Jolliffe, I.T., 2002, Principal component analysis for special types of data (pp. 338-372). Springer New York.
- Kou, X., Ding, J., Li, Y., Li, Q., Mao, L., Xu, C., Zheng, Q., and Zhuang, S., 2021, Tracing nitrate sources in the groundwater of an intensive agricultural region, *Agri. Water Manage.*, **250**, 106826.
- Ki, M.G., Koh, D.C., Yoon, H.S., and Kim, H.S., 2013, Characterization of nitrate contamination and hydrogeochemistry of groundwater in an agricultural area of northeastern Hongseong, *J. Soil Groundwater Environ.*, **18**(3), 33-51.
- Ki, M.G., 2013, Characterization of nitrate contamination and vulnerability assessment of groundwater in an agricultural area (northeasten Hongseong), Unpublished MS thesis, Chonbuk National University, 114p.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Choi, B.Y., Kim, S.O., Kim, K.J., Kim, H.S., and Lee, C.W., 2002, Nitrate contamination of alluvial groundwaters in the Keum River watershed area: Source and behaviors of nitrate, and suggestion to secure water supply, *J. Eng. Geol.*, **12**(4), 471-484.
- Kim, K.H., Yun, S.T., Chae, G.T., Kim, S.Y., Kwon, J.S., and Koh, Y.K., 2006, Hydrogeochemical evolution related to high fluoride concentrations in deep bedrock groundwaters, Korea, *Korea Eco. Environ. Geol.*, **39**(1), 27-38.
- Kim, K.-H., Yun, S.-T., Kim, H.-K., and Kim, J.-W., 2015a, Determination of natural backgrounds and thresholds of nitrate in South Korean groundwater using model-based statistical approaches, *J. Geochem. Explor.*, **148**, 196-205.
- Kim, K.-H., Yun, S.-T., Mayer, B., Lee, J.-H., Kim, T.-S., and Kim, H.-K., 2015b, Quantification of nitrate sources in groundwater using hydrochemical and dual isotopic data combined with a Bayesian mixing model, *Agri. Ecosys. Environ.*, **199**, 369-381.
- Ko, K.-S., Kim, Y., Koh, D.-C., Lee, K.-S., Lee, S.-G., Kang, C.-H., Seong, H.-J., and Park, W.-B., 2005, Multivariate statistical analysis for groundwater mixing ratios around underground storage caverns in Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **38**, 435-450.
- Ko, K.-S., Lee, J., Lee, K.-K., and Chang, H.W., 2010, Multivariate statistical analysis for groundwater mixing ratios around underground storage caverns in Korea, *Carb. Evap.*, **25**, 35-42.
- Lee, E.J., Woo, N.C., Lee, B.S., and Kim, Y.B., 2008, Variation in nitrate contamination of shallow groundwater in a farmland in Gyeonggi-do, Korea, *Econ. Environ. Geol.*, **41**(4), 393-403.
- Lee, J., Ko, K.-S., Kim, J.-M., and Chang, H.-W., 2008, Multivariate statistical analysis of underground gas storage caverns on groundwater chemistry in Korea, *Hydrol. Process.*, **22**, 3410-3417.
- Liu, A., Ming, J., and Ankumah, R.O., 2005, Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States, *Sci. Total. Environ.*, **346**(1-3), 112-120.
- Mendizabal, I., Baggelaar, P.K., and Stuyfzand, P.J., 2012, Hydrochemical trends for public supply well fields in The Netherlands (1898-2008), natural backgrounds and upscaling to groundwater bodies, *J. Hydrol.*, **450**, 279-292.
- Ministry of Construction & Transportation, Korea Water Resources Corporation, and Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources, 2005, Basic Groundwater Survey of Hongseong.
- Ministry of Environment, 2022, 2022 LandCoverMap. <https://egis.me.go.kr/>.
- Ministry of Environment, 2023, The 4th Basic Groundwater Management Plan.
- Moon, S.-H., Lee, J., Kim, K., and Ju, J.-w., 2022, Estimation of groundwater quality and background level in Boseong area, South Korea, *Korea Econ. Environ. Geol.*, **v.55**, p.29-43.
- Müller, D., Blum, A., Hart, A., Hookey, J., Kunkel, R., Scheidleder, A., Tomlin, C., and Wendland, F., 2006, Final proposal for a methodology to set up groundwater threshold values in Europe. Deliverable D18, BRIDGE project, 63.
- Nieto, P., Custodio, E., and Manzano, M., 2005, Baseline groundwater quality: a European approach, *Environ. Sci. Policy*, **8**(4), 399-409.
- Obeidat, M.M., Awawdeh, M., Al-Rub, F.A., and Al-Ajlouni, A., 2012, An innovative nitrate pollution index and multivariate statistical investigations of groundwater chemical quality of Umm Rijam Aquifer (B4), North Yarmouk River Basin, Jordan. Vouddouris K, Voutsas D. Water Quality Monitoring and Assessment, Croatia: InTech., 169-188.
- Panneerselvam, B., Karuppanan, S., and Muniraj, K., 2020, Evaluation of drinking and irrigation suitability of groundwater with special emphasis on the health risk posed by nitrate contamination using nitrate pollution index (NPI) and human health risk assessment (HHRA). human and ecological Risk Assessment: An International Journal, **27**(5), 1324-1348.
- Panno, S.V., Kelly, W.R., Martinsek, A.T., and Hackley, K.C., 2006, Estimating background and threshold nitrate concentrations using probability graphs, *Groundwater.*, **44**(5), 697-709.
- Parrone, D., Frollini, E., Masciale, R., Melita, M., Passarella, G., Preziosi, E., and Ghergo, S., 2022, A double pre-selection method for natural background levels assessment in coastal groundwater. **J. Soil Groundwater Environ. Vol. 29**(6), p. 116~130, 2024

- ter bodies, *Environ. Pollu.*, **313**, 120076.
- Preziosi, E., Parrone, D., Del Bon, A., and Ghergo, S., 2014, Natural background level assessment in groundwaters: probability plot versus pre-selection method, *J. Geochem. Explor.*, **143**, 43-53.
- Richa, A., Touil, S., and Fizir, M., 2022, Recent advances in the source identification and remediation techniques of nitrate contaminated groundwater: A review, *J. Environ. Manage.*, **316**, 115265.
- Rahman, A., Tiwari, K.K., and Mondal, N.C., 2020, Assessment of hydrochemical backgrounds and threshold values of groundwater in a part of desert area, Rajasthan, India, *Environ. Pollu.*, **266**, 115150.
- Rodriguez, J., Perez, B., Nebot, C., Falque, E., and Simal-Gandara, J., 2020, Food production link to underground waters quality in A Limia river basin, *Agr. Ecosys. Environ.*, **297**, 106969.
- Runnells, D.D., Dupon, D.P., Jones, R.L., and Cline, D.J., 1998, Determination of natural background concentrations of dissolved components in water at mining, milling and smelting sites, *MIN ENG (LITTLETON COLO.)*, **50**(2), 69-71.
- Sellerino, M., Forte, G., and Ducci, D., 2019, Identification of the natural background levels in the Phlaegrean fields groundwater body (Southern Italy), *J. Geochem. Explor.*, **200**, 181-192.
- Sinclair, A.J., 1991, A fundamental approach to threshold estimation in exploration geochemistry: probability plots revisited, *J. Geochem. Explor.*, **41**(1-2), 1-22.
- Stetzenbach, K.J., Farnham, I.M., Hodge, V.F., and Johannes-son, K.H., 1999, Using multivariate statistical analysis of groundwater major cation and trace element concentrations to evaluate groundwater flow in a regional aquifer, *Hydrol. Process.*, **13**(17), 2655-2673.
- Wendland, F., Berthold, G., Blum, A., Elsass, P., Fritsche, J.G., Kunkel, R., and Wolter, R., 2008, Derivation of natural background levels and threshold values for groundwater bodies in the Upper Rhine Valley (France, Switzerland and Germany), *Desalination*, **226**(1-3), 160-168.
- Yea, Y.D., Seo, Y.G., Kim, R.H., Cho, D.J., Kim, K.S., and Cho, W.S., 2014, A study on estimating background concentration of groundwater for water quality assessment in non-water supply district, *J. Kor. Soc. Water Wastewater.*, **28**(3), 345-358.
- Yunker, J. Zamylny, L., Spearns, C., and Rand, J., 2021, Nitrate management in a rural drinking water supply, *J. Water Process Eng.*, **43**, 102301.
- Yun, S.T., Chae, K.T., Koh, Y.K., Kim, S.Y., Choi, B.Y., Lee, B.H., and Kim, S.Y., 1998, Hydrogeochemical and environmental isotope study of groundwaters in the Pungki Area, *J. Soil Groundwater Environ.*, **5**(4), 177-191.
- Zhang, X., Xu, Z., Sun, X., Dong, W., and Ballantine, D., 2013, Nitrate in shallow groundwater in typical agricultural and forest ecosystems in China, 2004-2010, *J. Environ Sci.*, **25**(5), 1007-1014.
- Zhang, X., Zhang, Y., Shi, P., Bi, Z., and Ren, L., 2021, The deep challenge of nitrate pollution in river water of China, *Sci. Total Environ.*, **770**, 144674.